

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-544379

(P2002-544379A)

(43) 公表日 平成14年12月24日 (2002.12.24)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	A 3 C 0 4 6
14/34		14/34	R 4 K 0 2 9
// B 2 3 B 27/14		B 2 3 B 27/14	A
B 2 3 C 5/16		B 2 3 C 5/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-617220 (P2000-617220)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月3日 (2000.5.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年1月9日 (2001.1.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE00/00857
 (87) 国際公開番号 WO00/68452
 (87) 国際公開日 平成12年11月16日 (2000.11.16)
 (31) 優先権主張番号 9901650-3
 (32) 優先日 平成11年5月6日 (1999.5.6)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, IL, JP, KR, PL, RU

(71) 出願人 サンドビック アクティエボラグ
 SANDVIK ACTIEBOLAG
 スウェーデン国, エス-811 81 サンド
 ビッケン (番地なし)
 (71) 出願人 フラウンホーファー-ゲゼルシャフト ツ
 ル フェルデング デル アンゲヴァンテ
 ン フォルシュング エー. フェー.
 ドイツ国, 80636 ミュンヘン、レオンロ
 ートシュトラッセ 54
 (72) 発明者 シルラー, ジークフリート
 ドイツ連邦共和国, デー-01129 ドレス
 デン, プラットライテ 17
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PVD酸化アルミニウムで被覆された切削工具の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、被膜及び基体から成る被覆された切削工具を製造するための方法において、10～100 kHzに設定されたパルス周波数の希ガス及び反応性ガスの混合物中でのパルスマグネトロンスパッタリングにより真空中を移動する基体上に反応性マグネトロンスパッタリングを行なうことによって、細粒化された結晶質 γ -Al₂O₃から成る少なくとも1つの耐熱層が被着させられる方法に関する。被着は、少なくとも10 w/cm²に設定された時間平均内のマグネτροン標的出力密度で静止配置された基体を基準にして少なくとも1 nm/秒の速度で起こる。基体温度は400～700℃の範囲内にあり、各々の個々の基体上に衝突する粒子の流束は繰り返し中断される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被膜及び基体から成る被覆された切削工具を製造するための方法において、10～100 kHz、好ましくは20～50 kHzに設定されたパルス周波数で希ガス及び反応性ガスの混合物中でのパルスマグネトロンスパッタリングにより真空中を移動する基体上に反応性マグネトロンスパッタリングを行なうことによって、細粒化された結晶質 γ -Al₂O₃から成る少なくとも1つの耐熱層が被着させられ、かくして、被覆中の工具本体の材料に応じて400～700℃好ましくは500～600℃の範囲内に設定された基体温度及び少なくとも10 w/cm²に設定された時間平均内のマグネロン標的出力密度で静止配置された基体を基準にして少なくとも1 nm/秒の速度で被着が起こり、各々の個々の基体上に衝突する粒子の流束は繰り返し中断されることを特徴とする方法。

【請求項2】 希ガスがアルゴンであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 反応性ガスが酸素であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 衝突粒子の流束の繰り返し中断が、毎分0.1～10の範囲内の頻度で周期的に発生することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 衝突粒子の流束の中断持続時間が全周期の持続時間の少なくとも10%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項6】 衝突粒子の流束の繰り返し中断が非周期的に起こることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】 双極パルスバイアス電圧が基体に印加されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 印加された双極バイアス電圧が、電圧レベル及びパルス持続時間といったパラメータのうちの少なくとも1つに関して両方の極性について非対称であることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 各パルス内のバイアス電圧の最大値が、20 V～200 Vの範囲内、好ましくは50 V～100 Vの範囲内にあることを特徴とする請求項7及び8に記載の方法。

【請求項10】 パルスバイアス周波数が、100Hz～10kHzの範囲内、好ましくは1kHz～5kHzの範囲内にあり、基体の正の極性の持続時間が好ましくは負の極性の持続時間の5分の1から20分の1以下であることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項11】 反応性ガスの流量は、マグネトロン放電のインピーダンスが、完全に酸化物被覆された標的電極の間の放電焼成のインピーダンスの150%～250%の間にくるような値に設定されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】 Al_2O_3 層が、マグネトロンスパッタリング器具の陰極及び陽極として交互に切換えられるAl標的を用いて2つのマグネトロンをスパッタリングすることにより、 Al_2O_3 層が被着させられることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 付加的な非 Al_2O_3 層が同様に、PVD（物理的蒸着）プロセス特にパルスマグネトロンスパッタリングにより被着させられることを特徴とする請求項9～10の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項14】 全ての層すなわち Al_2O_3 及び非 Al_2O_3 層が、真空の中断なく同じコーティング器具内で被着させられることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項15】 付加的な非 Al_2O_3 層がCVDプロセス（化学蒸着）により適用されることを特徴とする請求項9～10の少なくとも1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、金属機械加工用の切削工具上に反応性マグネトロンスパッタリング技術を用いて少なくとも一層の微結晶質 γ - Al_2O_3 を被着する改良型方法に関する。

【0002】

例えば、金属機械加工において使用される超硬合金切削工具については、周期律表の第IV、V及びVI群からの遷移金属又はケイ素、ホウ素及びアルミニウムのいずれかの中から選択された金属を用いた金属の酸化物、炭化物又は窒化物の薄く硬い表面層を施すことによって、工具の刃の摩耗耐性を著しく増大させることができるというのは周知の事実である。被膜の厚みは通常 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の間で変動し、かかる被覆を施すための最も広く用いられている技術は、PVD及びCVD（化学蒸着）である。同様に、金属の炭化物及び窒化物の層の上面に Al_2O_3 といったような純粋セラミクス層を塗布することによって切削工具の性能をさらに改善できるということも知られている（米国特許第5,674,564号及び米国特許第5,487,625号）。

【0003】

アルミナ層で被覆された超硬合金の切削工具は20年以上にわたり市販されてきた。通常利用されるCVD技術には、高温に保たれた基体表面上に反応性ガスの雰囲気から材料を被着させることが関与する。 Al_2O_3 は、酸素原子のhcp（六方最密）積層を伴って「 α -系列」と呼ばれる α （アルファ）、 κ （カッパ）及び χ （カイ）といったような複数の異なる相へ、そして酸素原子のfcc（面心立方）積層を伴って「 γ -系列」と呼ばれる γ （ガンマ）、 θ （シータ）、 η （イータ）及び δ （デルタ）へと結晶化する。従来のCVD温度である $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ で超硬合金上に被着されたCVD被覆において最も頻繁に発生する Al_2O_3 相は、安定アルファ及び準安定カッパ相であるが、場合によっては準安定シータ相も観察された。

【0004】

α -, κ 及び χ 又は θ 相のCVD Al_2O_3 被膜は、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内の

粒子サイズ及びファセットが良好な粒子構造をもつ完全に結晶質のものである。

約1000℃という本質的に高い被着温度のため、超硬合金基体上のCVD Al_2O_3 被膜内の全応力は引張り応力となり、そのため、全応力は、基体と被膜との間の熱膨張率の差によりひき起こされる熱応力により支配され、被着プロセス自体に起因し圧縮的なものである固有の応力よりも少ない。引張り応力は、 Al_2O_3 の破断限界を上回り、被膜の広範なひびわれをひき起こしかくして、例えば冷却液中の腐食性化学物質が被膜内のひびわれを拡散経路として活用しうる湿式機械加工における切削刃の性能を劣化させる可能性がある。

【0005】

一般に、CVDで被覆された工具は、乾燥又は湿潤切削条件下でのさまざまな鋼及び鋳鉄の機械加工の時に非常に優れた性能を示す。しかしながら、例えば鋭利な切削刃が必要とされる穴あけ、突っ切り及びネジ切りその他の作業の場合のようにPVD被覆された工具がより適したものである、切削作業又は機械加工条件も数多く存在する。このような切削作業は往々にして「PVD被覆された工具の応用分野」と呼ばれる。

【0006】

プラズマを利用したCVD技術であるPACVDは、熱CVD温度に比較して低い基体温度で被膜を被着させかくして熱応力の支配を回避することを可能にする。ひびわれの無い薄い Al_2O_3 PACVDフィルムが450~700℃という基体温度で超硬合金上に被着されてきた(DE4110005, DE4110006, DE4209975)。 Al_2O_3 を被着させるためのPACVDプロセスには、例えば AlCl_3 といったようなAlハロゲン化物と例えば CO_2 といった酸素供与体の間の反応が含まれ、この化学反応は不完全であることから、 Al_2O_3 被膜内に塩素が捕獲され、その含有率は3.5%にもなり得る。その上、これらのPACVD Al_2O_3 被膜は、一般に、結晶質アルファ及び／又はガンマ Al_2O_3 相以外に、高含有率のハロゲン不純物と組合わさって前記被膜の化学的及び機械的特性を両方共劣化させひいては被膜材料を工具材料として最適化されていないものにしてしまう実質的な量の非晶質アルミナで構成されている。

【0007】

本発明の分野は、特に、金属機械加工において用いられるPVD Al_2O_3 被覆された切削工具の技術に関するものである。

耐熱性薄膜を切削工具上に製造する能力をもつPVD技術はいくつか存在するが、最も確立された方法は、イオンめっき、DC及びRF-マグネトロンスパッタリング、アーク放電蒸発、IBAD（イオンビーム被着）及び活性化反応性蒸発（ARE）である。各方法には独自の長所があり、マイクロ構造／粒子サイズ、硬度、応力状態、下部基体に対する固有の凝集及び付着といったような生成された被膜の固有の物性は、選ばれた特定のPVD方法に応じて変動し得る。400～500℃といった標準的PVD温度で Al_2O_3 をPVD被着する初期の試みは、切削工具上に適用された場合に摩耗耐性の著しい改善を全く提供しない非晶質アルミナ層を結果としてもたらした。HFダイオード又はマグネトロンスパッタリングによるPVD被着は、基体温度が1000℃という高温に保たれた場合にのみ結晶質 $\alpha-Al_2O_3$ を結果としてもたらした（Thornton and Chim, Ceramic Bulletin, 56（1977）504）。同様に、 Al_2O_3 を被着させるためにARE方法を応用することは、基体温度が1000℃前後である場合にのみ、十分に密度の高い硬質の Al_2O_3 被膜を結果としてもたらした（Bunshab and Schramm, Thin Solid Films, 40（1977）211）。

【0008】

DD252205及びDE19518779で開示されている双極パルスDMS技術（デュアルマグネトロンスパッタリング）の発明により、 Al_2O_3 といったような断熱層を被着する機会が広い範囲で開かれ、さらに、この方法により500°～800℃の範囲内の基体温度で結晶質 Al_2O_3 層を被着することが可能となった。双極デュアルマグネトロンスystemにおいては、2つのマグネロンが、陽極及び陰極として交互に作用し、従って長いプロセス時間にわたり金属陽極を保存することができる。充分高い周波数では、断熱層上で考えられる荷電は抑制され、そうでなければ問題の多い「アーク発生」の現象は制限されることになる。従って、DE19518779に従うと、DMSスパッタリング技術は、800℃未満の基体温度において高品質で充分な付着力をもつ結晶質 $\alpha-Al_2O_3$ 薄膜を被着させ生成する能力をもつ。0.2～2 μm の間で変動する標準的 α

粒子サイズをもつ「 α - Al_2O_3 層」は、 Al_2O_3 多形の「 γ -系列」からのガンマ(γ)相をも部分的に含有することができる。被膜内の γ 粒子のサイズは、 α 粒子のサイズよりもはるかに小さい。 γ - Al_2O_3 粒子サイズは、標準的に0.05~0.1 μm の間で変動する。 γ 及び α 相の両方の修正が発見された Al_2O_3 層においては、 γ - Al_2O_3 相は、(440)集合組織で好ましい成長配向を示した。DE4209975の中で記述されているPACVDといった先行技術のプラズマ被着技術と比べると、新しいパルスDMSスパッタリング被着方法は、例えば塩素などのハロゲン原子といった不純物が Al_2O_3 コーティング内に全く取込まれていないという、決定的かつ重要な利点を有する。

【0009】

本発明に従うと、旋削(ネジ切り及び突っ切り)、フライス削り及び穴あけといったような金属機械のための切削工具上で400~700℃、好ましくは500~600℃の基体温度でパルスマグネトロンスパッタリングを行なうことにより、硬く摩耗耐性のある γ - Al_2O_3 を被着させる改良型の方法が提供される。前記切削工具は、超硬合金、サーメット、セラミクス、高速度鋼といったような硬質材料又は立方晶窒化ホウ素及び/又はダイヤモンドといったような超硬質材料の本体を含んで成る。 γ - Al_2O_3 層は、0.1 μm 未満の粒子サイズをもつ高品質で高密度の細粒化された結晶質 Al_2O_3 から成り、これらは事実上ひびわれ及びハロゲン不純物を含んでいない。

【0010】

γ - Al_2O_3 層は、単数又は複数の耐熱化合物層から成る摩耗耐性ある被膜の中に内含されていてよく、ここで γ - Al_2O_3 層は好ましくは最も外側の層であり、工具本体と Al_2O_3 層の間に最も内側の層が存在する場合にはそれは、Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Tr, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素を用いた金属の窒化物、炭窒化物及び/又は炭化物で構成されている。

【0011】

当該技術分野の現状とは対照的に、本発明に従った γ - Al_2O_3 層はさらに、きわめて平滑な表面仕上げを工具の切削刃に与え、これは先行技術の α -Al

2O_3 被覆された工具と比べて、同じく機械加工中の工作物の表面仕上げの改善という結果ももたらす。非常に平滑な表面仕上げは、被膜の非常に細かい結晶度のためであるといえることができる。「 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 」層は同様に、 θ 、 δ 及び η といったような「 γ -系列」からのその他の相をも部分的に含むことができる。

【0012】

本発明に従った結晶質 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は〔440〕の方向で、強い集合組織をもつ。集合組織係数TCは以下の式で定義づけできる：

$$TC(hkl) = [I(hkl)/I_0(hkl)] \{ [1/n] \sum [I(hkl)/I_0(hkl)] \}$$

なお式中、 $I(hkl) = (hkl)$ 反射の測定上の強度であり； $I_0(hkl) = \text{ASTM標準粉末パターン回折データからの標準強度であり；} n = \text{計算に用いられた反射回数である。}$

【0013】

使用された (hkl) 反射は (111) 、 (311) 、 (222) 、 (400) 及び (440) であり、 $TC(hkl) > 1$ である場合にはつねに (hkl) 方向に集合組織がある。 $TC(hkl)$ の値が大きくなればなるほど、集合組織はより顕著なものとなる。本発明に従うと、 (440) 結晶面の1群についてのTCは1.5よりも大きい。

【0014】

本発明に従った非常に細粒化された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ で被覆された超硬合金切削工具を鋼又は鋳鉄の機械加工で使用した場合、先行技術に比べいくつかの重要な改良が見られた。驚くべきことに、より粗で熱動力学的に安定した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の部分を含み含まないPVD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、或る種の金属機械加工作業において、 1000°C 前後の温度で被着されたより粗なCVD $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜内でみられる摩耗耐性に等しい摩耗耐性を示す。さらに、細粒化されたPVD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜は、先行技術のPVD被膜に比べはるかにすぐれた摩耗耐性を示す。これらの観察事実は、切削性能を著しく改善しPVD被覆された工具の工具寿命を延ばす可能性を開くものである。低い被着温度は同様に、高速度鋼工具上でPVD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜を被着することも可能にする。

【0015】

切削性能におけるさらなる改善は、本発明に従った γ - Al_2O_3 で被覆された切削工具の刃が、US 5,861,210で開示されたようにSiCに基づくようなブラシでの刃ブラシがけ又は穏やかなウェットブラスト法により処理される場合に予測できる。

本発明に従った合計被膜厚みは、非 Al_2O_3 層の厚みが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 好ましくは、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の間で変動している状態で、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の間で変動する。細粒化された γ - Al_2O_3 被膜は同様に、切削工具基体上に直接被着させることもでき、前記 γ - Al_2O_3 の厚みはそのとき $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の間で変動する。同様にして、 Al_2O_3 層の上面には、Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素との金属窒化物及び／又は炭化物のさらなる層も被着できる。

【0016】

本発明に従った γ - Al_2O_3 層は、好ましくはアルゴン及び酸素である少なくとも1つの反応性ガスと少なくとも1つの希ガスの混合物及びアルミニウム標的を用いて、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の基体温度でパルスマグネトロンスパッタリングによって被着される。パルスマグネトロンスパッタリングプロセスを実施するための好ましい1つの解決法は、デュアルマグネトロンスパッタリング(DMS)の利用である。さらに、本発明に従った方法は、各々の個々の基体上に衝突する粒子の流束の繰り返し中断をその特徴としている。この流束は、中性原子、イオン、電子、光子などで構成される。これらの中断は再核形成プロセスをひき起こし、その結果、 γ - Al_2O_3 層のひじょうに細粒化された構造が観察されることになったと思われる。流束の前記繰り返し中断を実現する1つの容易な方法は、マグネトロンの前で回転する円筒形バスケット上に基体を固定し、かくして基体がプラズマ被着ゾーン内及びそれから外へと移動するようにすることにある。かかる繰り返し中断の頻度は1分あたり $0.1 \sim 10$ 回である。衝突粒子の流束の中断の持続時間は、全周期の持続時間の少なくとも10%である。代替的には、衝撃粒子の流束の繰り返し中断は、非同期的に起こ

る。この方法のさらなる特徴は、マグネトロン放電のインピーダンスが完全に酸化物被覆された標的電極の間の放電焼成のインピーダンスの150%~250%の間にくるような値に、反応性ガスの流量を設定するという点にある。標的のこの完全に酸化物被覆された状態は、大幅に減少した被着速度及びプラズマの発光スペクトル内の酸素ラインの存在によって表わされる。さらに、 γ - Al_2O_3 層のミクロ構造及び相組成の改善は、被着中に基体に対し双極パルスバイアス電圧を印加することによって達成されることになる。この双極バイアス電圧は好ましくは、電圧レベル及びパルス持続時間というパラメータのうちの少なくとも1つに関して両方の極性について非対称的である。こうして、成長する断熱層の循環的放電に必要なイオン及び電子の交互の流束が導かれる。好まれるのは、1~5 kHzの範囲内の周波数で20~200, 好ましくは50~100 Vの間のバイアス電圧レベルである。被着配置の幾何学的条件に応じて、電圧レベル及びパルス持続時間というパラメータに関する非対称的バイアスパルス発生が有用でありうる。この場合には、正の極性の持続時間は負の極性の持続時間よりも著しく短かいか又は多くともそれに等しいものでなくてはならない。好ましくは、パルスバイアス周波数は、100 Hz~10 kHz好ましくは1 kHz~5 kHzの範囲内にあり、基体の正の極性の持続時間は、負の極性の持続時間の好ましくは5分の1~20分の1以下である。

【0017】

Ti, Nb, Hf, V, Ta, Mo, Zr, Cr, W及びAlの中から選択された金属元素を用いた金属窒化物及び／又は炭化物及び／又は窒炭化物を含む、本発明に記述した層（単複）は、PVD技術、CVD及び／又はMTCVD技術（中温化学蒸着）によって被着させることができる。

実施例1

A) イオンめっき技術により約2 μm のTiN層が被覆された10重量%のCoと残りの部分WCの組成をもつR166, OG-16MM01-150型式の市販の超硬合金ネジ切り用インサート。

【0018】

B) A)からのTiNのコーティングを受けた工具に、パルスマグネトロン

スパッタリング技術を用いた別の実験において $1\text{ }\mu\text{m}$ の細粒化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層で被覆を施した。被着温度は 650°C に設定した。アルゴンと酸素から成る気体混合物の合計圧力は $1.5\text{ }\mu\text{bar}$ に設定した。反応性マグネトロン放電の作用点は、放電のインピーダンスが、使用されたDMSの完全に酸化物被覆された標的電極を用いて測定されたインピーダンスの 200% に設定されるような要領で、酸素流量により制御した。各々の個々の基体に向かっての粒子流束の繰り返し中断は、被着中DMSの前で基体とシールドの配置を回転させることによって実現した。被着プロセス中、両方の極性について 50 V の矩形双極パルスバイアス電圧及び 5 kHz の周波数を、基体に対し加えた。

【手続補正書】特許協力条約第19条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月18日(2000. 9. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超硬合金又はサーメット、セラミクス又は高速度鋼、立方晶窒化ホウ素又はダイヤモンドの基体及び被膜を含む、被覆された切削工具を製造するための方法において、前記被膜が単数又は複数の耐熱化合物層の構造を含んで成り、 $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズをもつ細粒化された結晶質 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から成る少なくとも1つの耐熱層が、被覆されつつある工具体体の材料に応じて $400\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲内の基体温度で、少なくとも $10\text{w}/\text{cm}^2$ の時間平均内のマグネトロン標的出力密度で、かつ $10\sim 100\text{kHz}$ 好ましくは、 $20\sim 50\text{kHz}$ に設定されたパルス周波数で希ガス及び反応性ガスの混合物の中で反応性双極パルスマグネトロンスパッタリング技術によって被着させられる方法であって、

- 双極パルスバイアス電圧が基体に印加されること、
 - 反応性ガスの流量は、マグネトロン放電のインピーダンスが、完全に酸化物被覆された標的電極の間の放電焼成のインピーダンスの $150\%\sim 250\%$ の間にくるような値に設定されること、
 - 個々の各基体上への衝突粒子の流束が繰り返し中断されること、
 - 被着は、静止配置された基体を基準にして少なくとも $1\text{nm}/\text{秒}$ の速度で発生すること、
- を特徴とする方法。

【請求項2】 希ガスがアルゴンであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 反応性ガスが酸素であることを特徴とする請求項1に記載の

方法。

- 【請求項4】 - 基体に印加される双極パルスバイアス周波数が0.1～10 kHz, 好ましくは1～5 kHzに設定されること、
- 基体上の正のバイアス電圧パルスの持続時間が、負のバイアス電圧パルスの持続時間の好ましくは5分の1～20分の1に多くても等しいこと、
- 印加された双極バイアス電圧が、電圧レベル及びパルス持続時間といったパラメータのうちの少なくとも1つに関して両方の極性について非対称であること、
- 各パルス内のバイアス電圧の最大値が、20 V～200 V, 好ましくは50 V～100 Vに設定されること、
- を特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 基体上の衝突粒子の流束が1分あたり0.1～10の頻度で周期的に発生し、流束の中断持続時間が、全周期の持続時間の少なくとも10%であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 衝突粒子の流束の繰り返し中断が非周期的に起こることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項7】 付加的な非アルミナ層が同様に、物理的蒸着（PVD）プロセス、特にパルスマグネトロンスパッタリングによって被着させられることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 全ての層が真空中断なく同じコーティング機内で被着させられることを特徴とする請求項7に記載の方法。

[國際調查報告]

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 00/00857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: C23C 14/08, C23C 14/35, C23C 28/04 // B23B 27/14
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: C23C, C04B, B23B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, EDDC, JAPID, INSPEC, EI COMPENDEX, METADEX, PASCAL, ENERGY SCITEC, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Surface and Coatings Technology, Volume 86-87, 1996, F.Fietzke et al, "The deposition of hard crystalline Al2O3 layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering", page 657 - page 663, see especially abstract, page 659-662 --	1-15
A	Surface and Coatings Technology, Volume 82, 1996, O. Zywitzki et al, "Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al2O3 layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering", page 169 - page 175, see especially page 169 - 171 and page 173 --	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2000

Date of mailing of the international search report

27-07-2000

Name and mailing address of the ISA

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Ingrid Grundfelt/MP

Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/SE 00/00857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5516588 A (HENDRIKUS VAN DEN BERG ET AL), 14 May 1996 (14.05.96), column 6, line 45 - line 67 -- -----	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/12/99

International application No.

PCT/SE 00/00857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5516588 A	14/05/96	AT 119583 T	15/03/95
		DE 4110005 A	01/10/92
		DE 59201616 D	00/00/00
		EP 0577678 A,B	12/01/94
		SE 0577678 T3	
		JP 6506178 T	14/07/94
		WO 9217623 A	15/10/92
		DE 4110006 A	01/10/92
		DE 9200249 U	16/04/92

フロントページの続き

- (72)発明者 ゲーディッケ, クラウス
ドイツ連邦共和国, デー-01307 ドレス
デン, プファイファーハンスシュトラッセ
78
- (72)発明者 フィーツケ, フレット
ドイツ連邦共和国, デー-01127 ドレス
デン, ライスニーガー シュトラッセ 63
- (72)発明者 ツィビツキ, オラフ
ドイツ連邦共和国, デー-09599 フライ
ベルク, ヨット. -エス. -バッハーシュ
トラッセ 6
- (72)発明者 ショーストランド, マッツ
スウェーデン国, エス-164 78 キスタ,
イマトラガタン 328
- (72)発明者 リュンベルイ, ビョールン
スウェーデン国, エス-122 44 エンス
ケデ, クルストータルペーゲン 96
- Fターム(参考) 3C046 FF02 FF13 FF20 FF22 FF23
FF24
4K029 AA02 AA04 BA44 BB08 BD05
CA06 CA13 DC03 DC16 DC29
EA08 EA09 FA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.